



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 743 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 03 C 17/245

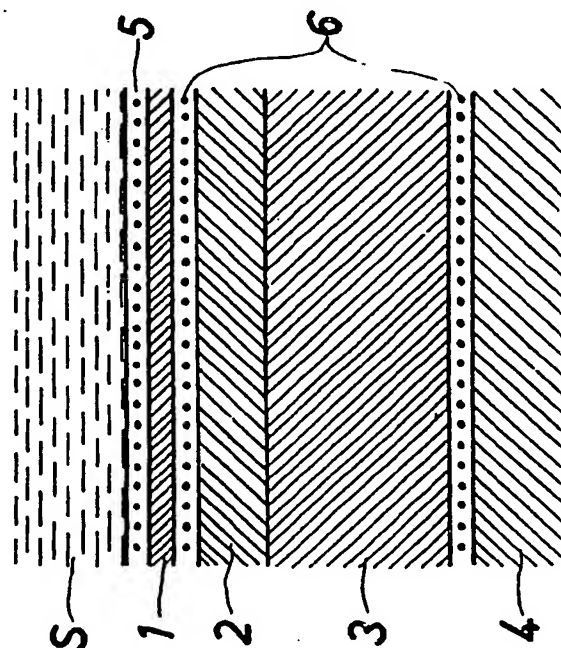
DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 03 C / 205 675 7	(22)	31. 05. 78	(44)	16. 07. 92
(71)	siehe (72)				
(72)	Schmidt, Eberhardt, Dr. Dipl.-Phys.; Potthoff, Wolfram, Dipl.-Ing.; Holzinger, Edeltraut, Dipl.-Chem., DE				
(73)	siehe (72)				
(74)	Schmidt, Eberhardt, Dr., Fritz-Ritter-Straße 8, O - 6902 Jena, DE				

(54) Verfahren zur Herstellung haftfester optischer Mehrschichtsysteme

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung haftfester, optischer Mehrschichtsysteme auf Glas- oder Kristallsubstraten als Schichtträger, das beispielsweise zur Herstellung optischer Interferenzfilter, zur reflexmindernden Beschichtung optischer Bauelemente oder bei elektrooptischen Lichtmodulatoren angewendet werden kann. Das Ziel der Erfindung besteht darin, mit einem universell auf alle bekannten Schichtsubstanzen anwendbaren Verfahren die Haftfestigkeit sowohl an den Grenzflächen der Schichtträger als auch zwischen den einzelnen Schichten zu gewährleisten. Aufgabe des Verfahrens ist es, unter Einsatz üblicher Hochvakuumbedampfungsanlagen hohe Aufdampfzeiten zu ermöglichen, lange unproduktive Pumpzeiten und hohe Heiztemperaturen für die Schichtträger zu vermeiden, ohne daß zusätzliche Vorrichtungen notwendig sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß vor den im Hochvakuum erfolgenden, einzelnen Aufdampfoperationen an mindestens einer Grenzfläche von zwei oder mehr nacheinander aufgedampften Schichten des Systems jeweils nach einem Druckanstieg auf 10^{-3} Torr Zwischenglimmentladungen betrieben werden und unmittelbar danach der Aufdampfvorgang für die nächstfolgende Schicht im Hochvakuum eingeleitet wird. Fig. 1



Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung hafter optischer Mehrschichtsysteme durch Hochvakuumbedampfung von Glas- oder Kristallschichtträgern, deren Oberflächen vorher durch eine Gleich- oder Wechselspannungsglimmentladung vorbehandelt wurden, dadurch gekennzeichnet, daß vor den unter einem Druck von $< 10^{-4}$ Torr entsprechend der Anzahl der Schichten nachfolgenden Aufdampfoperationen an mindestens einer Grenzfläche von zwei oder mehr nacheinander aufgedampften Schichten des Systems jeweils nach einem Druckanstieg auf 10^{-3} Torr Zwischenglimmentladungen bei einer Spannung von 2 bis 5 kV, vorzugsweise von 3,2 kV, und mit einer Stromdichte von 500 bis 1500 mA/m², vorzugsweise von 1000 mA/m², während einer Zeit von jeweils 1 bis 5 Minuten betrieben werden, und unmittelbar danach der Aufdampfvorgang für die nächstfolgende Schicht im Hochvakuum bei einem Druck von $< 10^{-4}$ Torr eingeleitet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung hafter optischer Mehrschichtsysteme mit Hilfe der Hochvakuum-Bedampfung von Glas- oder Kristallsubstraten als Schichtträger. Die Anwendung der Erfindung ist beispielsweise bei der Herstellung optischer Interferenzfilter oder zur reflexmindernden Beschichtung optischer Bauelemente oder bei elektrooptischen Lichtmodulatoren möglich und zweckmäßig. Die Schichtsysteme können dabei sowohl aus dielektrischen als auch aus elektrisch leitfähigen Substanzen bestehen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Eine bekannte Methode zur Gewährleistung der Haftfestigkeit dünner Schichten auf den Oberflächen optischer Medien besteht darin, die optischen Schichtträger vor dem eigentlichen Bedampfen im Hochvakuum auf 250°C bis 300°C aufzuheizen. Dadurch werden auf deren Oberflächen adsorbierte Wassermoleküle und andere Verunreinigungen beseitigt, die die Haftfestigkeit an den Grenzflächen zwischen Schichtträgern und aufgedampften Schichten sehr stark vermindern. (E. Schmidt, Dissertationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1967). Nachteilig bei diesem Verfahren ist es jedoch, daß die Erwärmung der Schichtträger im Hochvakuum ein langwieriger Prozeß ist, da durch das Fehlen eines Übertragungsmediums nur die Wärmestrahlung einer Heizquelle zum Erwärmen der Schichtträger zur Verfügung steht. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß moderne Hochvakuumbedampfungsanlagen sehr aufwendige und teure Aggregate sind, stellen diese Heizzeiten ökonomisch nicht zu vertretende, unproduktive Stillstandszeiten der Anlagen dar. Zusätzliche Stillstandszeiten entstehen, wenn der Aufdampfprozeß beendet ist und die hocherhitzten, bedampften Schichtträger vor der Entnahme aus der Bedampfungsanlage abkühlen müssen. Dieser Abkühlvorgang ist unter den Bedingungen des Hochvakuums ebenfalls sehr zeitaufwendig. Andererseits würden die Schichtträger durch zu rasches Abkühlen infolge der Ausbildung von Spannungen zerspringen. Um die zeitaufwendige Strahlungsbeheizung und die hohe Temperatur der Schichtträger zu vermeiden, ist es üblich, die an deren Oberflächen adsorbierten Wassermoleküle und Verunreinigungen vor dem Hochvakuum-Bedampfungsprozeß durch Ionen- oder Elektronenbombardement mit Hilfe einer Gleich- oder Wechselspannungsglimmentladung bei etwa 10^{-3} Torr zu entfernen. (GB-Pat. Specif. 754.101; DE-OS 2422 157) Nachteilig bei dieser Methode ist es jedoch, daß danach eine lange Pumpzeit bis zum Erreichen des Hochvakuums benötigt wird, das für den nachfolgenden Bedampfungsvorgang erforderlich ist. Während dieser Zeit kühlen die durch die Glimmentladung erwärmten Schichtträger wieder ab. Die von den Schichtträgern entfernten Verunreinigungen, insbesondere die Dipolmoleküle des Wassers, werden jedoch zum größten Teil nicht abgepumpt, sondern von Einbauten und Wänden im Hochvakuumrezipienten unter Einstellung eines vakuum- und temperaturabhängigen Sorptionsgleichgewichtszustands adsorbiert. Dadurch tritt bei der nachfolgenden Bedampfung von mehreren Schichten mit zunehmender Pumpzeit zur Herstellung und Aufrechterhaltung bzw. Veränderung des Hochvakuums eine fortschreitende Rückkondensation der vorher entfernten Sorptionsschichten auf den Schichtträgern ein, so daß immer schlechter haftende Schichten bei den nachfolgenden Bedampfungsschritten entstehen. (E. SCHMIDT, Dissertationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1967). Bei Mehrschichtsystemen liegt meist nur an der Grenzfläche zwischen der ersten Schicht und dem Schichtträger eine einwandfreie Haftfestigkeit vor. Es ist zwar bekannt, diesen Mangel durch einen Dauer-Elektronenbeschuß auch während des Hochvakuums zu beheben, indem man während des Aufdampfens oder in den Aufdampfpausen ohne Verringerung des Hochvakuums Glühemissionselektronen, die aus einer hocherhitzten Kathode austreten, durch ein elektrisches Feld beschleunigt und auf die Schichtträger auftreffen läßt. (GB-Pat. Specif. 754 101). Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen jedoch darin, daß in Anbetracht der kleinen Kathodenfläche und der damit verbundenen geringen Emissionsrate die geringe Dichte der auf der Schichtträgeroberfläche auftretenden Elektronen zur Erzielung einer guten Wirkung durch Anwendung großer Energien bei der Beschleunigung ausgeglichen werden muß. Dies führt zu großen Eindringtiefen der Elektronen und zu irreversiblen Materialschäden im Schichtträger. In Verbindung mit geringen Gasausbrüchen aus den Oberflächen von Apparate teilen und Einbauten im Vakuumrezipienten, wie sie im robusten Dauerbetrieb mit laufend wechselndem Restgasregime vorkommen, kann außerdem durch die hohe Energie der Elektronen die Glühemission durch Sekundärionisation in eine sich selbständig unterhaltende Bogenentladung umschlagen, die zur Zerstörung der gesamten Vakuumanlage führen kann.

Es ist auch ein Verfahren bekannt, bei dem ebenfalls Ladungsträgerstrahlen hoher Leistungsdichte zur Vorbereitung von Schichtträgeroberflächen für die haftfeste Beschichtung verwendet werden, indem auf diese Weise das Schichtträgermaterial bis zu 50 % seiner Dicke bis über den Erweichungspunkt erhitzt wird, während die Rückseite gekühlt wird (DD-WP 115707). Der Mangel dieses Verfahrens besteht darin, daß es durch Ausbildung eines derart starken Temperaturgradienten für optische Schichtbauelemente grundsätzlich nicht geeignet ist, abgesehen von den ebenfalls entstehenden und oben bereits erwähnten irreversiblen Materialschäden.

Zur Herstellung festhaftender Überzüge auf Unterlagen ist weiterhin bekannt, den Elektronenstrahl mit Hilfe üblicher elektrischer oder magnetischer Felder zeilenweise über die zu reinigende und zu beschichtende Oberfläche zu führen und auf diese Weise die Anwendung erhöhter Beschleunigungsenergien des Elektronenbeschusses zu vermeiden. (DE-AS 1 298 833) Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß es für den großtechnischen Betrieb zu aufwendig und von komplizierten Zusatzeinrichtungen abhängig ist. Außerdem eignet sich das Verfahren nur zur Reinigung einer kleinen Oberfläche, nicht aber zur Oberflächenvorbereitung in einer Großserienproduktion. Auch läßt sich hiermit nicht der bereits erwähnte Rückkondensationseffekt vermeiden.

Weiterhin sind Verfahren bekannt, mit denen sehr haftfeste Schichten mit Hilfe des Sputterns bzw. der Kathodenzerstäubung erzeugt werden können. (O. SAGER, Vakuumtechnik, 20, 225-231, (1971); DE-AS 1515313; DD-WP 117489) Ihre Mängel bestehen jedoch darin, daß sie für einen einwandfreien Ablauf eines streng dimensionierten Restgasregimes und sehr aufwendiger Zusatzeinrichtungen bedürfen, was höchstens in Labor- und kleintechnischen Anlagen angewandt werden kann. Obwohl sie auch für die Beschichtung von großflächigen Substraten geeignet sind, genügen die erreichbaren Genauigkeiten der Schichtdicken und -homogenitäten optischen Anforderungen nicht. Auch die Aufdampfpraten sind gegenüber denen der widerstands- oder induktiv betriebenen Verdampferschiffchen mit Rücksicht auf die Anforderungen, die an die Homogenität und Gleichmäßigkeit der Schichtdicken für optische Zwecke gestellt werden müssen, wesentlich zu klein.

Zur Vermeidung dieser Mängel ist zwar eine Zerstäubungsvorrichtung zum Aufbringen dünner Schichten auf ein Substrat bekannt, indem das Target in Sektoren aus ein- und demselben Zerstäubermaterial unterteilt ist. (DE-AS 2 350 322) Obwohl hiermit die hohen Anforderungen, die an die Haftfestigkeit und Gleichmäßigkeit einer optischen Schicht gestellt werden, erfüllbar sind, ist auf diese Weise die kontinuierliche und rationelle Herstellung von Schichtsystemen aus mehreren, unterschiedlichen Substanzen nicht möglich.

Um die Haftfestigkeit in Mehrschichtsystemen zu verbessern, ist weiterhin bekannt, zwischen Schichtträger und Mehrschichtsystem und zwischen Schichten verschiedener physikalischer Eigenschaften Oxidschichten als Haftvermittler (Haft-Oxide) aufzubringen. (DE-AS 1 521 167; AT-PS 320 895) der Mangel dieser Verfahren besteht darin, daß sie in jedem Falle an das Vorhandensein mindestens eines Oxides oder einer oxidierbaren Verbindung im Aufbau der Schichtenfolge gebunden sind. Dadurch ist die universelle Anwendbarkeit dieser Verfahren nicht gegeben, womit eine Einschränkung der Funktionsparameter optischer Schichtsysteme verbunden ist.

Außerdem sind derartige Verfahren oft mit einer aufwendigen Steuerung der Restgaszusammensetzung verbunden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung haftfester optischer Mehrschichtsysteme anzugeben, das die beschriebenen Mängel und Nachteile des Standes der Technik vermeidet. Die nützlichen Effekte der Erfindung bestehen insbesondere darin, bei optischen Mehrschichtsystemen die Haftfestigkeit sowohl an den Grenzflächen der Schichtträger als auch zwischen den einzelnen Schichtsubstanzen zu gewährleisten, wobei das Verfahren universell und unabhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Schichtsubstanzen anwendbar sein soll. Dadurch wird außerdem entsprechend den jeweils geforderten Funktionsparametern der optischen Mehrschichtsysteme eine uneingeschränkte Auswahl unter allen bekannten Bedampfungssubstanzen ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, durch Beseitigung störender Wassermoleküle bzw. anderer organischer Verunreinigungen und durch Verhinderung von deren Rückkondensation die Haftfestigkeit bei optischen Mehrschichtsystemen sowohl an den Grenzflächen der Schichtträger als auch zwischen den einzelnen Schichtsubstanzen zu gewährleisten, ohne daß hohe Heiztemperaturen für die Schichtträger und die damit verbundene Gefahr der Bildung schädlicher Temperaturgradienten auftreten. Gleichzeitig hat die Erfindung die Aufgabe, die langen unproduktiven Pumpzeiten der Hochvakuum-Bedampfungsanlagen zu vermeiden und hohe Aufdampfpraten der verschiedensten Schichtsubstanzen zu gewährleisten, um die Ausnutzung der Bedampfungskapazität zu erhöhen.

Weiterhin besteht die Aufgabe der Erfindung darin, haftfeste optische Mehrschichtsysteme bei einem Vakuum von weniger als 10^{-4} Torr mit Hilfe von üblichen Hochvakuum-Bedampfungsanlagen zu erzeugen, wie sie für Großserien unter Produktionsbedingungen geeignet sind, ohne daß zusätzliche Vorrichtungen, sowie Steuer- und Regeleinrichtungen notwendig sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung haftfester optischer Mehrschichtsysteme durch Hochvakuumbedampfung von Glas- oder Kristallschichtträgern, deren Oberflächen vorher durch eine Gleich- oder Wechselspannungsglimmentladung vorbehandelt wurden, gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zur dauernden Sicherung der Haftfestigkeit vor den unter einem Druck von $< 10^{-4}$ Torr entsprechend der Anzahl der Schichten nachfolgenden Aufdampfoperationen an mindestens einer Grenzfläche von zwei oder mehr nacheinander aufgedampften Schichten des Systems jeweils nach einem Druckanstieg auf 10^{-3} Torr Zwischenglimmentladungen bei einer Spannung von 2 bis 5 kV, vorzugsweise von 3,2 kV, und mit einer Stromdichte von 500 bis 1500 mA/m², vorzugsweise von 1000 mA/m², während einer Zeit von jeweils 1 bis 5 Minuten betrieben werden. Ein weiteres Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß unmittelbar nach Beendigung der jeweiligen Zwischenglimmentladung der Aufdampfvorgang für die nächstfolgende Schicht eingeleitet wird, ohne daß eine wesentliche Pumpzeit zur Erreichung des erforderlichen Hochvakuums notwendig ist.

Bei den bekannten Verfahren wurde besonders darauf geachtet, daß im Interesse der Haftfestigkeit und der Wahrung der optischen Eigenschaften der Aufdampfschichten jede Verschlechterung des Vakuums, d.h. jeder Druckanstieg in dem Bereich von $\geq 10^{-3}$ Torr, während des gesamten Bedampfungsprozesses vermieden wurde. Außerdem waren evtl. doch notwendig werdende Zwischenbelüftungen jedesmal nach der Glimmentladung im Vakuum wieder mit der bereits erwähnten langen Pumpzeit zur Wiederherstellung des Hochvakuums verbunden. Daher waren nach der herrschenden technischen Lehre keine Voraussetzungen für Zwischenglimmentladungen gegeben. Dem Verfahren gemäß der Erfindung liegt die überraschende Feststellung zugrunde, daß nach einem Belüften und einer Zwischenglimmentladung unter den angegebenen Bedingungen das für die Weiterführung des Bedampfungsprozesses erforderliche Hochvakuum innerhalb von äußerst kurzen Pumpzeiten von wenigen Sekunden wieder erreicht ist. Zur Erklärung dieses Effektes wird angenommen, daß diese Zwischenglimmentladungen unter völlig anderen Bedingungen hinsichtlich des Sorptionszustandes der Rezipientenwände und Innenaufbauten ablaufen. Diese Flächen sind während der Bedampfung der vorherigen Schicht bereits weitgehend entgast und werden offenbar durch die erfindungsgemäße Zwischenbelüftung nicht wesentlich in diesem Zustand verändert.

Ausführungsbeispiel

Nachstehend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels und der dazugehörigen Zeichnung erläutert:

Im Rezipienten einer nicht dargestellten Hochvakuumbedampfungsanlage wird ein Vorvakuum von 10^{-3} Torr hergestellt und die Oberflächen der in den Rezipienten zur Bedampfung eingelegten Schichtträger S in bekannter Weise einer Glimmentladung 5 bei einer Spannung von 4 kV und einer Stromdichte von 1500 mA/m^2 während einer Zeit von 3 Minuten ausgesetzt, um die aus Wassermolekülen und anderen organischen Stoffen, wie z. B. Fett- und Reinigungsmittelsuren bestehenden Oberflächenverunreinigungen zu beseitigen.

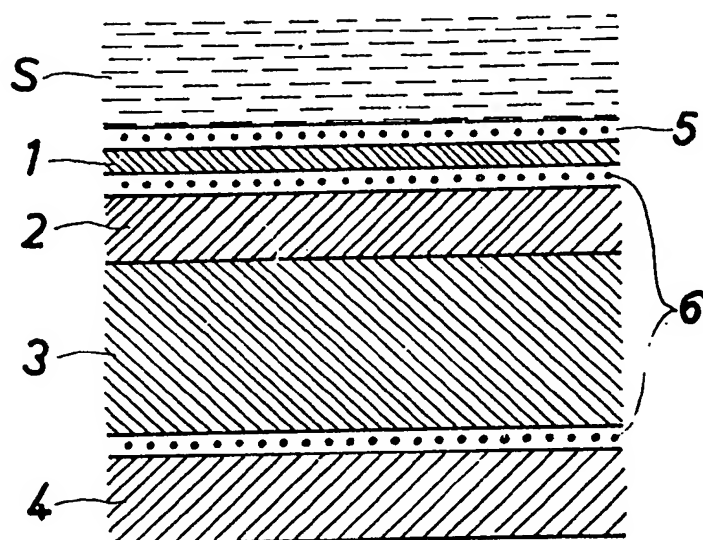
Damit sind die Voraussetzungen für eine gute Haftfestigkeit einer ersten aufzudampfenden Schicht 1 gegeben. Durch anschließendes Hochvakuumumpumpen wird ein Druck von 10^{-5} Torr eingestellt und die Schicht 1 aufgedampft, indem aus einem beheizten Verdampferschiffchen z. B. Tantalpentoxid mit einer Aufdampfrate von 20 Å/sec in einer Dicke von 30 nm auf den Schichtträger S aufgedampft wird.

Im nächsten Verfahrensschritt wird das Vakuum im Rezipienten wieder auf 10^{-3} Torr eingestellt. Mit einer Spannung von $3,2 \text{ kV}$ und einer Stromdichte von 1000 mA/m^2 wird 3 Minuten lang die frisch geschaffene Oberfläche der Schicht 1 einer Zwischenglimmentladung 6 ausgesetzt. Nach dem Umschalten auf Hochvakuumumpumpen ist nach 2 bis 3 sec das zum Aufdampfen einer Schicht 2 notwendige Hochvakuum wieder erreicht. Die Schicht 2 wird hergestellt, indem beispielsweise Magnesiumfluorid aus einem beheizten Verdampferschiffchen mit einer Aufdampfrate von 10 Å/sec in einer Dicke von 100 nm auf die Oberfläche der Schicht 1 aufgedampft wird.

Für den Fall, daß eine Schicht 3 z. B. wiederum aus Tantalpentoxid bestehen soll, ist es möglich, im nächsten Verfahrensschritt ohne vorherige Zwischenglimmentladung die Schicht 3 unmittelbar auf die Oberfläche der Schicht 2 aufzubringen, da Tantalpentoxid zu den Substanzen gehört, die mit etwa vorhandenen Wasserrestfilmen reagieren und die bekannten Haftoxide bilden. Das Tantalpentoxid wird mit einer Aufdampfrate von 20 Å/sec in einer Schichtdicke von 250 nm auf die Oberfläche der Schicht 2 aufgedampft. Nachdem der Aufdampfprozeß der Schicht 3 abgeschlossen ist, wird das Vakuum wiederum auf 10^{-3} Torr eingestellt und mit einer Spannung von 2 kV und einer Stromdichte von 500 mA/m^2 5 Minuten lang oder mit einer Spannung von 5 kV und einer Stromdichte von 1500 mA/m^2 während einer Zeit von 1 Minute eine weitere Zwischenglimmentladung 6 betrieben, um die Haftfestigkeit einer im nächsten Hochvakuumbedampfungsvorgang aufzubringenden Schicht 4 zu gewährleisten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die im Ausführungsbeispiel beschriebene Anzahl der Schichten und Schichtdicken oder auf die chemische Zusammensetzung der Schichten beschränkt.

Vielmehr können mit Hilfe dieses Verfahrens haftfeste optische Mehrschichtsysteme auch mit Schichtenzahlen bis zu 20 hergestellt werden, wobei die beschriebenen technischen und ökonomischen Vorteile besonders bei Schichtenzahlen bis zu zehn Schichten zur Geltung kommen und alle bekannten Bedampfungssubstanzen wie Chalkogenide, Halogenide und Metalle zur Anwendung kommen können.



100